

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-026768

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl. C03C 4/12  
C03C 3/16  
H01S 3/17

(21)Application number : 06-166581

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 19.07.1994

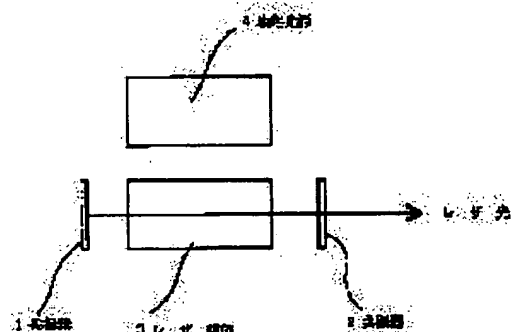
(72)Inventor : SUU GAKUROKU  
TORATANI HISAYOSHI

## (54) YB LASER GLASS AND LASER USING THE GLASS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a Yb-doped laser glass having a large induced emission cross section, a long fluorescent life and high excitation efficiency by incorporating Yb ion into the glass base material contg. niobium oxide, bivalent metal oxide and phosphoric acid.

CONSTITUTION: A Tb laser glass is obtained by incorporating 0.0001-4mol% Yb ion as Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into a glass base material contg. 5-23% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15-35% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ≥40% at least one kind of bivalent metal oxide selected from a group consisting of MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO and PbO. A laser medium 3 using the Yb laser glass is irradiated with an excitation light from its source 4 by the solid-state laser or semiconductor laser. The light is resonated with resonators 1 and 2, and a laser beam is emitted to the outside through the resonator 2. The Yb laser glass has about 1×10<sup>-20</sup>cm<sup>2</sup> or larger inductive emission cross section and a long fluorescent life of ≥1msec.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-26768

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 4/12

3/16

H 0 1 S 3/17

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-166581

(22) 出願日 平成6年(1994)7月19日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 郷 学禄

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 虎溪 久良

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

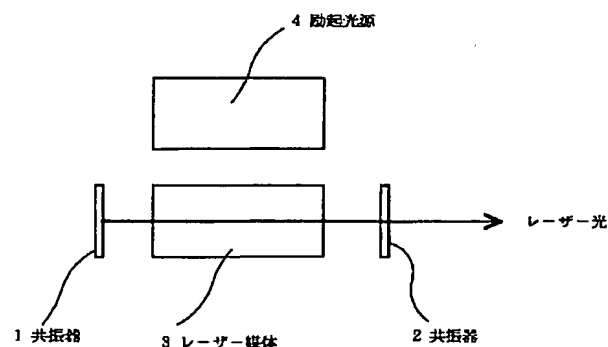
(74) 代理人 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 Ybレーザーガラス及び該ガラスを用いたレーザー装置

(57) 【要約】

【目的】 Yb<sup>3+</sup>発光遷移 ( $^2F_{5/2}$ - $^2F_{7/2}$ ) の誘導放出断面積が約  $1 \times 10^{-20} \text{cm}^2$  以上であり、長い蛍光寿命を有し、かつ量子効率の高いレーザーガラス及びこれを用いたレーザー装置の提供。

【構成】 ニオブ酸化物、2価金属酸化物及びリン酸を含むガラス母材にYbイオンを含有することを特徴とするYbレーザーガラス。2価金属酸化物は、例えばMgO、CaO、SrO、BaO、ZnO及びPbOから選ばれる。各成分の含有率は、モルパーセントで表して、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が15～35%、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が5～23%、2価金属酸化物が40%以上である。レーザー媒体が上記レーザーガラスであるレーザー装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニオブ酸化物、2価金属酸化物及びリン酸を含むガラス母材にYbイオンを含有することを特徴とするYbレーザーガラス。

【請求項2】 2価金属酸化物が、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO及びPbOからなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項1記載のレーザーガラス。

【請求項3】 各成分の含有率がモルパーセントで表示して、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が15～35%、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が5～23%、2価金属酸化物が40%以上である請求項1又は2記載のレーザーガラス。

【請求項4】 各成分の含有率がモルパーセントで表示して、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0～20%、MgOが0～15%、CaOが0～28%、SrOが0～30%、BaOが5～40%、ZnOが0～35%及びPbOが0～20%である請求項3記載のレーザーガラス。

【請求項5】 各成分の含有率がモルパーセントで表示して、Li<sub>2</sub>Oが0～10%、Na<sub>2</sub>Oが0～10%、K<sub>2</sub>Oが0～10%であり、かつLi<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oの合計含有率が10%以下である請求項4記載のレーザーガラス。

【請求項6】 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率がモルパーセントで表示して0.0001～4%である請求項1～5のいずれか1項に記載のレーザーガラス。

【請求項7】 レーザー媒体、共振器及び励起光源を含むレーザー装置であって、前記レーザー媒体が請求項1～6のいずれか1項に記載のレーザーガラスからなるレーザー装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は従来、一般に用いられるNd<sup>3+</sup>ドープレーザーにない優れた特徴を有し、高出力レーザー及びPr<sup>3+</sup>ドープファイバ増幅器の励起光源となるファイバレーザーの媒質となるYb<sup>3+</sup>レーザーガラス及びこれを用いたレーザー装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】固体レーザーは、一般に活性イオン濃度が比較的高く、蛍光寿命も長いので、レーザーの増幅効率や蓄積エネルギーが大きく、高出力レーザーとして急激な成長を遂げつつある。特にガラス母材中にNd<sup>3+</sup>活性物質を含有する磷酸系或いはケイ酸系レーザーガラスは、加工性が良く、任意形状、かつ大きな寸法のロッドやディスクを安価でかつ容易に作成できるため、大出力用の固体レーザー材料として汎用されている。従来、このようなNd<sup>3+</sup>ドープレーザーの励起光源としてはクセノンランプまたは波長0.8μmのレーザーを発生する半導体レーザーが用いられている。しかし、クセノンランプで励起する場合には、励起効率が低く、消費電力も高いという欠点がある。0.8μmの半導体レーザーで

2

励起する場合には、励起効率はかなり高いが、Nd<sup>3+</sup>の蛍光寿命が約0.35msec程度と比較的短いため、励起用半導体レーザーのパルス幅が小さいことが必要である。その結果、半導体レーザーの使用寿命が短くなる。特に0.8μmのGaAlAs半導体レーザーは、Alが酸化するため劣化しやすい。

【0003】そこで、半導体レーザーの寿命を長くするためには、まずパルス幅を長くし、ピーク出力を低下させることが必要とされる。そのためには、長い蛍光寿命を有するレーザー活性物質及びそのガラス母材が必要となる。また、十分なレーザー利得を得るためには、活性イオンの誘導放出断面積が約1×10<sup>-20</sup>cm<sup>2</sup>以上であることも必要である。さらに、0.8μmの半導体レーザーに比べて寿命が長く、比較的安定な0.98μmのGaInAs半導体レーザーを励起光源として使用できればより好ましい。

【0004】これらの条件を満たすには、今までに使用されているNd<sup>3+</sup>活性イオンは適当でない。即ち、ガラス母材中にドープされたNd<sup>3+</sup>は波長0.98μmに吸収バンドを持たないため0.98μmの半導体レーザーが使用できない。その上、0.8μmの半導体レーザー励起においてもNd<sup>3+</sup>の蛍光寿命は約0.35msec程度と短いので、励起光としての半導体レーザーのパルス幅を長くすると励起効率が低下する。

【0005】これに対し、Nd<sup>3+</sup>レーザーの発振波長にほぼ近い1.01～1.05μmの波長範囲のレーザー光を発生できるYb<sup>3+</sup>ドープガラスは0.95～1.0μm波長範囲で強い吸収バンドをもち、Nd<sup>3+</sup>より2倍以上長い蛍光寿命を有する。そのため、0.98μmの半導体レーザーを励起光として用いることができ、励起光パルス幅を長くすることもできるという特徴がある。また、Yb<sup>3+</sup>は単一の発光準位をもつので励起エネルギーを消費するようなアップコンバージョンがなく、励起の量子効率が1に近いレーザーが期待される。しかし、今までのYb<sup>3+</sup>ドープガラスレーザーの誘導放出断面積はあまりにも小さく、十分なレーザー利得が得られなかった。従って、1×10<sup>-20</sup>cm<sup>2</sup>程度或いはそれより大きい誘導放出断面積を有するYb<sup>3+</sup>ドープガラスマトリックスの開発が当面重要な課題となってきている。

【0006】また、次世代に向かっての情報、通信ネットワークシステム的一大潮流としてマルチメディア（通信（音声）、放送（画像）、コンピュータの統合媒体）構想があげられている。このマルチメディアシステムの構築には波長1.3μmの信号光を伝送するガラスファイバ及びその信号光を増幅するPr<sup>3+</sup>ドープ1.3μm光ファイバ増幅器が非常に重要な役割を果たすことが期待されている。最近このPr<sup>3+</sup>ドープ1.3μm光増幅器の研究開発が盛んに行われている。これを実用化するまでにはなおいくつかの問題を解決する必要がある。その一つとして、励起光源がある。Pr<sup>3+</sup>ドープ1.3μ

3

m光増幅器には1.017~1.025 $\mu$ m波長範囲の励起光源が必要とされる。現在、研究ではチタンサファイアレーザーが用いられるが、実用デバイスには1.017 $\mu$ mの半導体レーザーの使用が検討されている。しかし、この半導体レーザーは非常に高価であり、コストを考えた場合、デバイスへの応用には問題が多い。

【0007】最近、Nd<sup>3+</sup>からPr<sup>3+</sup>へのエネルギー伝達を利用した0.8 $\mu$ m帯の半導体レーザー励起によるPr<sup>3+</sup>ドープ1.3 $\mu$ m光増幅器(特開平4-50137を参照)及びYb<sup>3+</sup>からPr<sup>3+</sup>へのエネルギー伝達を利用した0.98 $\mu$ mの帯の半導体レーザー励起によるPr<sup>3+</sup>ドープ1.3 $\mu$ m光増幅器(Electronics Letters, Vol. 27, (1991)p1012-1014を参照)などが報告されている。しかし、いずれも期待できる程の効率を有する光ファイバ型増幅器は得られていない。その後、Yb<sup>3+</sup>からPr<sup>3+</sup>へのエネルギー伝達を利用するのではなく、直接Pr<sup>3+</sup>を励起する波長1.02 $\mu$ mの励起光を発生できるYb<sup>3+</sup>ドープ石英ガラスファイバレーザーが(Electronics Letters, Vol. 29, No. 3, (1993)p309-310を参照)報告された。既に、いくつかのYb<sup>3+</sup>ドープ石英ガラスファイバレーザーの発振実験が報告されている。しかし、これらの石英ガラスにおけるYb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積は0.5~0.55 $\times 10^{-20}$ cm<sup>2</sup>と小さく、高効率の1.02 $\mu$ mレーザーを得るのは難しい。従って、比較的大きなYb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積を有するガラスマトリックスの開発が当面の課題となっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、 $1 \times 10^{-20}$ cm<sup>2</sup>程度及びそれよりも大きい誘導放出断面積をもち、かつ1msec程度の長い蛍光寿命を有するYb<sup>3+</sup>ドープレーザーガラスを提供することにある。さらに本発明の別の目的は、0.98 $\mu$ mのGaInAs半導体レーザーも励起光源として使用でき、励起光源である半導体レーザーの使用寿命を長くすることができ、かつ十分なレーザー利得を得られる、レーザー装置を提供することにある。

【0009】レーザーの発振は、利得が反射やガラスマトリックス中の吸収散乱などの損失を上回った時開始する。それゆえ、利得係数(g)を大きくする必要がある。3準位レーザーに対して利得係数は通常、吸収断面積 $\sigma_{abs}$ 、誘導放出断面積 $\sigma_{emi}$ 、反転分布率P(=上準位にある活性化イオン数/下準位にある活性イオン数)及び活性イオン濃度Nで表される。

$$g(\lambda) = N \{ P \sigma_{emi}(\lambda) - (1-P) \sigma_{abs}(\lambda) \}$$

レーザー発振しきい値を高めずに、Yb<sup>3+</sup>レーザー利得効率を増すためにはYb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積を大きくすることが必要とされる。即ちYb<sup>3+</sup>の<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>輻射遷移確率が大きなガラスマトリックスの開発が要求される。

4

【0010】衆知のようにYb<sup>3+</sup>の輻射遷移確率は強度パラメーター( $\Omega_t$ )の値に、特に $\Omega_2$ の値に比例する。これらの強度パラメータを大きくするにはガラス中にあるYb<sup>3+</sup>配位子場の非対称性を増す必要がある。従って、本発明者はガラス骨格が複数のユニットから形成されるガラスを作製することによってガラス構造の非対称性を増すことを考えた。このような考えを元に、上記従来のNd<sup>3+</sup>ドープレーザーガラス或いはYb<sup>3+</sup>ドープ石英ファイバレーザーガラスの有する諸欠点を克服するべく、種々の試験研究を重ねた結果、約 $1 \times 10^{-20}$ cm<sup>2</sup>以上の誘導放出断面積をもち、かつ1msec程度の長い蛍光寿命を有するYb<sup>3+</sup>ドープレーザーガラスを見い出して本発明を完成した。

【0011】本発明は、ニオブ酸化物、2価金属酸化物及びリン酸を含むガラス母材にYbイオンを含有することを特徴とするYbレーザーガラスに関する。さらに本発明は、このYbレーザーガラスを用いたレーザー装置に関する。以下本発明について説明する。

【0012】本発明のレーザーガラスは、リン酸を含むガラスを母材とする。リン酸を含むガラスとしては、例えばリン酸ガラス及びホウリン酸ガラスを挙げることができる。リン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)はガラス形成酸化物として働き、ガラス構造の安定化即ち失透に対する安定性を増す。またNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或いはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのガラス構造形成物とを組み合わせることによってYb<sup>3+</sup>配位子場の対称性を低下させるためにも、ガラスの高温粘性を調整するためにも不可欠な成分である。ただし、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はガラスの成分として35%より多くなると得られたガラスのYb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積は低下してしまうのに対し、15%より少ないとガラスの安定性が悪化するので、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の組成範囲は15~35%となるのが適当である。特に16~34%の範囲が好ましい。

【0013】ニオブ酸化物(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)はガラスにドープしたYb<sup>3+</sup>に大きな誘導放出断面積を付与する成分としても、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とともにガラス構造の安定化及びその耐久性を高める成分としても非常に重要である。特にNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>でP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を置換してガラスに導入する場合は、ガラス構造の非対称性を高め、Yb<sup>3+</sup>の<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>輻射遷移確率を増大する効果大きい。即ち、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はYb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積を向上させるために不可欠な成分である。しかし、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量を5%より少なくすると、Yb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積を十分に向上させないのに対し、23%を超えて導入するとガラスの失透に対する安定性が悪化するので、その含有量は5~23%の範囲に限定することが適当である。特に7~20%が好ましい。

【0014】本発明のレーザーガラスのリン酸を含むガラス母材は2価金属酸化物を含む。2価金属酸化物は、例えば、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO及びPbOからなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化物

5

である。また、これら 2 価金属酸化物は合計の含有率が 40%以上であることが  $Yb^{3+}$  誘導放出断面積を  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^2$  以上とするという観点から好ましい。特に好ましくは、42%以上である。

【0015】  $MgO$  はガラスの耐久性及び高温溶解性を改良するために添加される成分である。少量の  $MgO$  で  $BaO$  などのイオン半径の大きいアルカリ土類金属酸化物を置換する場合、ガラスの高温溶解性を改善する効果があるが、15%以上に導入するとガラスの失透に対する安定性も低下するし、 $Yb^{3+}$  の発光特性にもあまりよい影響を与えないので、その導入量を 15%以下、特に 13.5%以下とすることが好ましい。

【0016】  $CaO$  はガラスの耐久性を高め、ガラスの失透に対する安定性を増すには非常に有効な成分ではあるが、あまりにも多く添加すると、例えば 28%を超えるとガラスの失透に対する安定性は逆に悪化する。そのため、ガラスの安定性に応じてその含有量を 28%以下とすることが好ましく、特に 25%以下が好ましい。

【0017】  $SrO$  と  $BaO$  などのイオン半径の比較的に大きいアルカリ土類金属酸化物はガラスの失透に対する安定性を向上するには不可欠な成分である。また  $Yb^{3+}$  の輻射遷移確率を大きくするにもある程度寄与する成分である。但し、工業的規模で製造できる程の安定性をもつガラスを得るという観点から、 $SrO$  の添加量は 0~30%の範囲、また  $BaO$  の添加量は 5~40%の範囲であることが好ましい。特に  $SrO$  の含有量を 25%以下、 $BaO$  の含有量を 5~38%にすることが好ましい。

【0018】  $ZnO$  と  $PbO$  はガラスの失透に対する安定性、特に  $B_2O_3$  を導入する場合の安定性を向上させるには効果的に寄与する成分である。さらにファイバを作成する時にコアクラッド屈折率差を調整するためにも非常に有効な成分である。しかし、 $ZnO$  と  $PbO$  の添加量がそれぞれ 35%と 20%を超えると、得られたガラスがかなり不安定になるので、それぞれの添加量を 0~35%、0~20%の範囲とすることが望ましい。特に  $ZnO$  の含有量を 0~32%に、 $PbO$  の含有量を 0~15%にすることが好ましい。

【0019】  $B_2O_3$  は  $P_2O_5$  とともにガラスの失透に対する安定性及びその耐久性を高め、 $Yb^{3+}$  配位子場の対称性を低下させる目的で添加することができる成分である。適当量の  $B_2O_3$  を添加することで  $Yb^{3+}$  の誘導放出断面積を向上させる効果があり、ガラスの失透に対する安定性も向上する。しかし、20%を超えるとガラスの失透に対する安定性は悪化し、 $Yb^{3+}$  の蛍光寿命も短くなる。そこで、 $B_2O_3$  の含有量は 20%以下とすることが好ましい。特に 18.5%以下が好ましい。

【0020】  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  などのアルカリ金属酸化物はガラスの助融剤として、特に  $Nb_2O_5$  を多く添加する場合に  $Nb_2O_5$  を十分に溶かすために

6

添加することができる成分である。しかし、合計量で 10%を超えて添加すると  $Yb^{3+}$  の誘導放出断面積を低下させる傾向があるので、アルカリ金属酸化物の全添加量は 10%以下、好ましくは 7%以下であることが適当である。

【0021】 本発明のレーザーガラスは、レーザー光を発生する活性化物質として  $Yb_2O_3$  を含有する。 $Yb_2O_3$  は  $Yb^{3+}$  レーザーガラスの不可欠な成分である。高出力レーザーあるいは、マイクロチップ型レーザーの場合には、 $Yb_2O_3$  のドーブ量を多くし、レーザーファイバの場合には、 $Yb_2O_3$  のドーブ量は比較的少なくする。従って、 $Yb_2O_3$  のドーブ量は、本発明のレーザーガラスの適用対象に応じて、0.0001~4%の範囲で調整することができる。4%を超えて  $Yb_2O_3$  を導入すると、ガラスの失透に対する安定性が悪化する傾向があるので、その含有量は 4%以下に抑えることが適当である。さらに、濃度消光及び自己吸収の影響による量子効率の低下傾向を考慮すると、 $Yb_2O_3$  のドーブ量は 3%以下にすることがより好ましい。

【0022】 レーザーガラスに適した失透に対する安定性を得るという観点から、上記のガラス組成においてガラス骨格形成酸化物として用いられる  $P_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $B_2O_3$  の全含有量は 42%以上であることが適当である。また、十分大きな  $Yb^{3+}$  誘導放出断面積を得るという観点からは、 $P_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $B_2O_3$  の全含有量は 55%以下であることが適当である。また、アルカリ金属酸化物に比べ、アルカリ土類金属酸化物のほうが  $Yb^{3+}$  の誘導放出断面積を向上させる効果が大きいので、なるべくアルカリ金属酸化物成分を抑え、アルカリ土類金属酸化物成分を多く添加することが望ましい。尚、アルカリ土類金属酸化物成分間の割合の調整は、主にガラスの失透に対する安定性を考慮しながら行うことができる。

【0023】 本発明のレーザー装置は、上記発明のレーザーガラスをレーザー媒体として用いたものである。より具体的には、図 1 に概略図を示すように、共振器 1 及び 2 の間に設けた発明のレーザーガラスを用いたレーザー媒体 3 と、レーザー媒体 3 に対する励起光源 4 からなる。レーザー媒体 3 は、共振器 1 及び 2 と向かい合う面を研磨したものであり、共振器 1 は全反射鏡（励起光及び発振レーザー光を反射する）であり、共振器 2 は部分透過鏡（励起光は反射し、発振レーザー光を透過する）であり、共振器 1 及び 2 が一對となって共振器を構成する。励起光源 4 は、サファイアレーザー等の固体レーザー及び  $GaInAs$  半導体レーザー等の半導体レーザーであることができる。励起光源 4 からレーザー媒体 1 に励起光が照射され、レーザー媒体 1 から発振されたレーザー光は、部分透過鏡である共振器 2 を透過して外部に供給される。

【0024】

7

【発明の効果】本発明のYb<sup>3+</sup>レーザーガラスは1×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> 程度或いはそれ以上の大きな誘導放出断面積を持ち、1 msec程度或いはそれ以上に長い蛍光寿命を有し、さらにガラスとしても比較的安定に得ることができ、工業的規模での生産が容易であるため、高利得、高効率のレーザーガラスとして期待される。また、本発明のYb<sup>3+</sup>ドープレーザーガラスから、容易にファイバを作成できるため、Pr<sup>3+</sup>ドープ1.3 μmファイバ型増幅器の励起光源となりうる1.02 μmのファイバレーザー用ガラスとしても非常に有望である。さらに本発明のレーザー装置では、励起光源として半導体レーザーを用いた場合でも長時間使用でき（励起光源を長くでき）、かつ高い励起効率でレーザー光を得ることができる。

## 【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

## 実施例1～43

表1～4に、実施例1～43のガラス組成をモル%で示した。これらのガラスを溶解する際の出発原料としては、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、ZnO、Pb(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>など或いはそれらの2価、1価成分のメタ磷酸塩を用いる。これらの出発原料を表1に示した所定の割合に100g秤量し、十分に混合して調合バッチと成し、これを白金ルツボに入れ、バッチ組成に応じて1250℃から1380℃までの温度範囲で空气中或いはNb<sup>5+</sup>イオンの低原子価イオンへの変化を防止するために、若干の酸化雰囲気中で1.5～2時間ガラスの溶解を行った。溶解後、ガラス溶液をカーボンの金型に流し、ガラスの転移

8

温度まで放冷してから直ちにアニール炉に入れ、ガラス転移温度範囲で約1時間アニールした。得られたガラスは無色透明或いは浅黄色で肉眼で観察できる結晶は析出しなかった。

【0026】これらのガラスを25×25×5mmに4面研磨し、鏡面仕上げをした後、光学特性の測定サンプルとした。蛍光寿命の測定を図2に示した方法で、発光スペクトルの測定を図3に示した方法でそれぞれ行った。測定した蛍光寿命をガラス組成とともに表1～4に示す。また、Yb<sup>3+</sup>ドープガラスの600nm～1200nm波長範囲の吸収スペクトルの測定を日立-330型分光光度計を用いて行った。発光及び吸収スペクトルの測定データを元に、次の式でYb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積(σ<sub>emi</sub>)を計算した。

$$\sigma_{emi} = \lambda_e^4 A_{rad} / 8 \pi c n^2 \Delta \lambda$$

ここでλ<sub>e</sub>は発光スペクトルのピーク波長(約1.02 μm)、cは光の速度、nはガラスの屈折率、Δλは発光スペクトルの半値幅、A<sub>rad</sub>はYb<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>-<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)の輻射遷移確率であり、次式により計算できる。

$$A_{rad} = [8 \pi n^2 c (2J'+1) / N \lambda_p^4 (2J+1)] \int k(\lambda) d\lambda$$

ここでNはガラスにドープしたYb<sup>3+</sup>イオン数、λ<sub>p</sub>はYb<sup>3+</sup>の吸収スペクトルのピーク波長(約0.978 μm)、∫k(λ)dλはYb<sup>3+</sup>の吸収スペクトルの積分面積、J、J'は上下準位の全角運動量子数であり、Yb<sup>3+</sup>に対しては(2J'+1)/(2J+1)=1.3333となる。これらの式を用いて計算したYb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積を表1～4に示した。

## 【0027】

## 【表1】

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P2O5	35.00	30.00	22.50	25.00	22.00	25.00	25.00	25.00	25.00	35.00	22.00
Nb2O5	10.00	15.00	22.50	20.00	22.00	20.00	20.00	20.00	20.00	10.00	11.35
B2O3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
MgO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CaO	24.00	24.00	24.00	24.00	21.00	25.00	25.00	25.00	25.00	---	---
SiO	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	---	---
BaO	20.00	20.00	20.00	20.00	24.00	19.09	19.05	19.00	18.00	30.00	39.60
ZnO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	25.00	26.05
PbO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Li2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
K2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Yb2O3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.001	0.50	1.00	2.00	1.00	1.00
蛍光寿命(ms)	1.12	0.99	0.95	1.09	1.01	---	1.05	1.34	1.36	1.21	1.13
誘導放出断面積(10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> )	1.11	1.21	1.35	1.36	1.37	1.35	1.35	1.35	1.35	1.29	1.39

【0028】

【表2】

11

12

実施例No.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
P2O5	25.00	25.00	25.00	25.00	31.00	26.00	21.00	16.00	18.00	16.00	18.00
Nb2O5	20.00	20.00	20.00	20.00	5.00	10.00	15.00	20.00	18.00	20.00	18.00
B2O3	---	---	---	---	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.99
MgO	---	---	5.00	---	---	---	---	---	---	---	---
CaO	15.00	28.00	10.00	---	---	---	---	---	20.00	20.00	---
SrO	10.00	10.00	30.00	10.00	15.00	15.00	15.00	15.00	10.00	10.00	15.00
BaO	19.00	16.00	10.00	20.00	15.00	15.00	15.00	15.00	20.00	20.00	15.00
ZnO	10.00	---	---	25.00	20.00	20.00	20.00	20.00	---	---	20.00
PbO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Li2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
K2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Yb2O3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.001
蛍光寿命(ms)	1.02	1.11	1.12	1.08	1.36	1.35	1.28	1.11	0.97	1.01	---
誘導放出断面 積(10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> )	1.36	1.34	1.40	1.28	1.01	1.11	1.20	1.33	1.35	1.34	1.26

【0029】

【表3】

実施例No.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
P2O5	18.00	18.00	18.00	25.00	30.00	26.00	27.00	31.00	27.00	27.00	25.00
Nb2O5	18.00	18.00	18.00	10.00	5.00	10.00	5.00	5.00	8.00	8.00	15.00
B2O3	13.50	13.00	12.00	14.00	19.00	12.00	20.00	10.00	9.00	9.00	10.00
MgO	---	---	---	---	---	---	---	---	10.00	15.00	5.00
CaO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
SrO	15.00	15.00	15.00	10.00	10.00	14.00	10.00	---	---	---	5.00
BaO	15.00	15.00	15.00	40.00	25.00	16.00	27.00	19.00	30.00	15.00	20.00
ZnO	20.00	20.00	20.00	---	10.00	20.00	10.00	35.00	---	25.00	15.00
PbO	---	---	---	---	---	---	---	---	15.00	---	5.00
Li2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
K2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Yb2O3	0.50	1.00	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
蛍光寿命(ms)	0.93	0.92	0.92	1.29	1.36	1.22	1.31	1.31	1.22	1.27	1.02
誘導放出断面 積(10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> )	1.26	1.26	1.26	1.15	1.03	1.12	1.01	1.02	1.08	1.06	1.24

【0030】

【表4】



13

14

実施例No.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	比較例
P2O5	18.00	18.00	18.00	18.00	22.00	26.00	25.00	27.00	22.00	26.00	石英ガラス
Nb2O5	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	20.00	8.00	18.00	18.00	
B2O3	13.00	13.00	13.00	13.00	9.00	5.00	4.00	9.00	9.00	5.00	
MgO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
CaO	20.00	20.00	20.00	18.00	22.00	22.00	20.00	---	15.00	---	
SrO	---	---	---	5.00	10.00	10.00	10.00	---	25.00	25.00	
BaO	20.00	20.00	20.00	20.00	18.00	18.00	15.00	10.00	10.00	5.00	
ZnO	---	---	---	---	---	---	---	25.00	---	20.00	
PbO	---	---	---	---	---	---	---	20.00	---	---	
Li2O	10.00	---	---	---	---	---	---	---	---	---	
Na2O	---	10.00	---	5.00	---	---	---	---	---	---	
K2O	---	---	10.00	2.00	---	---	5.00	---	---	---	
Yb2O3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	4.00	1.00	1.00	1.00	
蛍光寿命(ms)	1.38	1.35	1.38	1.32	1.24	1.35	1.01	1.01	1.19	1.04	<0.8
誘導放出断面 積(10 <sup>-4</sup> cm <sup>2</sup> )	1.23	1.21	1.18	1.16	1.30	1.33	1.35	1.09	1.24	1.25	0.55

比較例に示したのは高純度石英ガラスにドーブされた (0.1wt%) Yb<sup>3+</sup> のデータである。

【0031】表1～4から明らかなように本発明のYbレーザーガラスは、Yb<sup>3+</sup>の誘導放出断面積が比較例のYbドーブ石英ガラスに比べて約2倍程度と大きく、かつより長い蛍光寿命をもつ。このことは、本発明のレーザーガラスが優れた性能を有する固体レーザーであることを示すものである。

【0032】実施例4 実施例4の組成でYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ドーブ量が4.5wt% (1.68mol%) のガラスを厚さ1.5mmに加工研磨し、片面に1.02μmの光を99%反射し、0.978μmの光を80%透過するコートをし、他面に1.02μm、0.978μmの光を97%反射するコートをし、図4に示すような構成でチタンサファイアレーザー或いは半導体レーザーを励

起光源として、レーザー発振を達成した。チタンサファイアレーザーで励起した場合、発振のしきい値は約10mW、スロープ効率は約30%、最大出力として30mWが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のレーザー装置の概略図。

【図2】 蛍光寿命の測定方法の概略図。

【図3】 発光スペクトルの測定方法の概略図。

【図4】 実施例4で用いたレーザー装置の概略図。

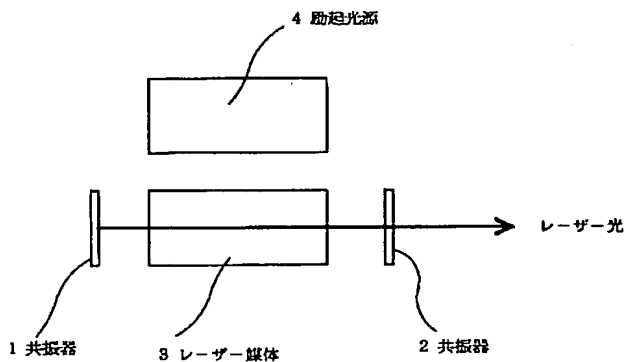
【符号の説明】

1、2：共振器

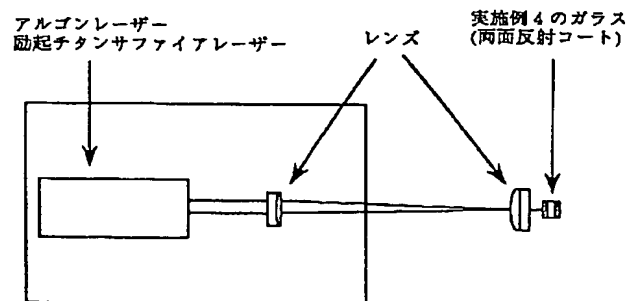
3：レーザー媒体

4：励起光源

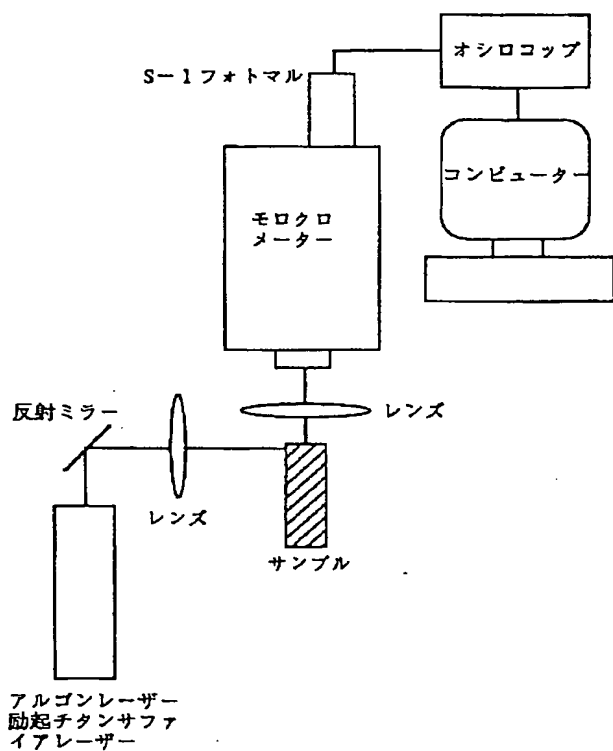
【図1】



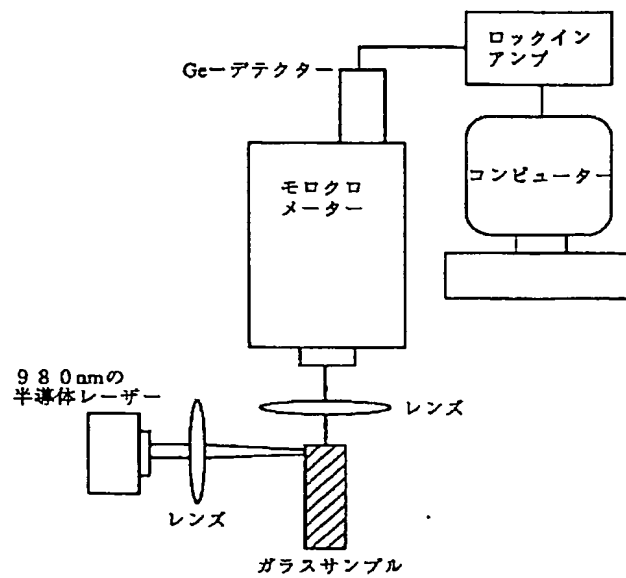
【図4】



【図2】



【図3】



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Yb laser glass characterized by containing Yb ion in the glass base material containing a niobic acid ghost, a divalent metal oxide, and a phosphoric acid.

[Claim 2] Laser glass according to claim 1 which is at least one sort of oxides chosen from the group which a divalent metal oxide becomes from MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, and PbO.

[Claim 3] The content of each component displays by mole percent, and it is P2 O5. 15 - 35%, and Nb 2O5 Laser glass according to claim 1 or 2 5 - 23% and whose divalent metal oxide are 40% or more.

[Claim 4] the content of each component -- mole percent -- displaying -- B-2 O3 -- the laser glass according to claim 3 0 - 35% and whose PbO 5 - 40% and ZnO are [ 0 - 20%, and MgO / 0 - 15%, and CaO / 0 - 28%, and SrO ] 0 - 20% for 0 - 30%, and BaO.

[Claim 5] Laser glass according to claim 4 0 - 10% and whose K2 O the content of each component displays by mole percent, and 0 - 10% and Na2 O are 0 - 10% for Li2 O and whose sum total content of Li2 O+Na2 O+K2 O is 10% or less.

[Claim 6] Y2 O3 Laser glass given in any 1 term of claims 1-5 content displays by mole percent and is [ claims ] 0.0001 - 4%.

[Claim 7] Laser equipment with which it is laser equipment containing a laser medium, a resonator, and the excitation light source, and said laser medium becomes any 1 term of claims 1-6 from the laser glass of a publication.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has the outstanding description it is featureless on the Nd<sup>3+</sup> dope laser generally used conventionally, and relates to the Yb<sup>3+</sup> laser glass used as the medium of the fiber laser used as the excitation light source of high power laser and a Pr<sup>3+</sup> dope fiber amplifier, and the laser equipment using this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally activity ion concentration of solid state laser is comparatively high, since the life time of fluorescence is also long, its magnification effectiveness and stored energy of laser are large, and it is accomplishing growth rapid as high power laser. Since workability is good and can create cheaply easily the rod and disk of an arbitration configuration and a big dimension, the phosphoric acid system or silicic-acid system laser glass which contains a Nd<sup>3+</sup> active substance especially in a glass base material is used widely as a solid-state-laser ingredient for high power. The semiconductor laser which generates a xenon lamp or laser with a wavelength of 0.8 micrometers as the excitation light source of such Nd<sup>3+</sup> dope laser conventionally is used. However, in exciting with a xenon lamp, excitation efficiency is low and power consumption also has the fault of being high. When exciting with 0.8-micrometer semiconductor laser, excitation efficiency is quite high, but since the life time of fluorescence of Nd<sup>3+</sup> is comparatively as short as about 0.35 msec extent, it is required for the pulse width of the semiconductor laser for excitation to be small. consequently, the use life of semiconductor laser -- short -- \*\*\*\* -- \*\* Especially 0.8-micrometer GaAlAs semiconductor laser tends to deteriorate, in order that aluminum may oxidize.

[0003] So, in order to lengthen the life of semiconductor laser, pulse width is lengthened first and to reduce peaking capacity is needed. For that purpose, the laser active substance which has the long life time of fluorescence, and its glass base material are needed. Moreover, in order to acquire sufficient laser gain, it is required for the induced emission cross sections of activity ion to be also two or more about 1x10 to 20 cm. Furthermore, it is more desirable if the GaInAs semiconductor laser which a life is long and is comparatively stable 0.98 micrometers can be used as the excitation light source compared with 0.8-micrometer semiconductor laser.

[0004] In order to fulfill these conditions, the Nd<sup>3+</sup> activity ion used until now is not suitable. That is, since Nd<sup>3+</sup> doped in the glass base material does not have an absorption band in the wavelength of 0.98 micrometers, it cannot use 0.98-micrometer semiconductor laser. Moreover, since the life time of fluorescence of Nd<sup>3+</sup> is as short as about 0.35 msec extent also in 0.8-micrometer semiconductor laser excitation, if pulse width of the semiconductor laser as an excitation light is lengthened, excitation efficiency will fall.

[0005] On the other hand, the Yb<sup>3+</sup> dope glass which can generate the laser light of the wavelength range of 1.01-1.05 micrometers almost near the oscillation wavelength of Nd<sup>3+</sup> laser has a strong absorption band in the 0.95-1.0-micrometer wavelength range, and has twice [ more than ] as long the life time of fluorescence as Nd<sup>3+</sup>. Therefore, 0.98-micrometer semiconductor laser can be used as an excitation light, and there is the description that excitation light pulse width of face can also be lengthened. Moreover, since Yb<sup>3+</sup> has single luminescence level, it does not have rise conversion which exhausts excitation energy, and laser with the quantum efficiency of excitation near 1 is expected. However, the induced emission cross section of old Yb<sup>3+</sup> dope glass laser was too small, and sufficient laser gain was not acquired. Therefore, development of the Yb<sup>3+</sup> dope glass matrix which has the larger induced emission cross section than about two 1x10 to 20 cm or it is becoming a technical problem important for the time being.

[0006] Moreover, the multimedia (communication link (voice), broadcast (image), integrated medium of computer) design is raised as the information which goes to the next generation, and a 1 flood-tide style of a communication network system. Playing a role with the Pr<sup>3+</sup> dope 1.3micrometer optical fiber amplifier very important for construction of this multi-media system which amplifies the glass fiber which transmits signal light with a wavelength of 1.3

micrometers, and its signal light is expected. This researches and developments of a  $\text{Pr}^{3+}$  dope 1.3micrometer optical amplifier are done briskly recently. By the time it puts this in practical use, it is necessary to solve the problem of still some. There is the excitation light source as one of them. The excitation light source of 1.017-1.025-micrometer wavelength range is needed for a  $\text{Pr}^{3+}$  dope 1.3micrometer optical amplifier. Although titanium sapphire laser is used in current and research, use of 1.017-micrometer semiconductor laser is considered by the practical use device. However, as for this semiconductor laser, it is very expensive, and when cost is considered, application to a device has many problems.

[0007] Recently, the  $\text{Pr}^{3+}$  dope 1.3micrometer optical amplifier (see Electronics Letters, Vol.27, and p(1991)1012-1014) by semiconductor laser excitation of the 0.98-micrometer band using the energy transfer from the  $\text{Pr}^{3+}$  dope 1.3micrometer optical amplifier (see JP,4-50137,A) and  $\text{Yb}^{3+}$  by semiconductor laser excitation of 0.8-micrometer band using the energy transfer from  $\text{Nd}^{3+}$  to  $\text{Pr}^{3+}$  to  $\text{Pr}^{3+}$  etc. is reported. However, the optical fiber mold amplifier which has effectiveness to the extent that all are expectable is not obtained. Then, the energy transfer from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Pr}^{3+}$  was not used, but the  $\text{Yb}^{3+}$  dope quartz glass fiber laser which can generate excitation light with a wavelength of 1.02 micrometers which excites direct  $\text{Pr}^{3+}$  was reported (see Electronics Letters, Vol.29, No.3, and p(1993)309-310). The oscillation experiment of some  $\text{Yb}^{3+}$  dope quartz glass fiber laser is already reported. However, the induced emission cross section of  $\text{Yb}^{3+}$  in these quartz glass is as small as  $0.5$  to  $0.55 \times 10^{-20}$  to  $20 \text{ cm}^2$ , and it is difficult to obtain efficient 1.02-micrometer laser. Therefore, development of the glass matrix which has the induced emission cross section of comparatively big  $\text{Yb}^{3+}$  has been the present technical problem.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the purpose of this invention is to offer the  $\text{Yb}^{3+}$  dope laser glass which has the larger induced emission cross section than about two  $1 \times 10^{-20}$  to  $20 \text{ cm}^2$ , and it, and has the life time of fluorescence with long 1msec extent. Purpose that this invention is still more nearly another is to offer the laser equipment which can also use 0.98-micrometer  $\text{GaInAs}$  semiconductor laser as the excitation light source, and can lengthen the use life of the semiconductor laser which is the excitation light source, and can acquire sufficient laser gain.

[0009] The oscillation of laser is started when gain exceeds loss of reflection, absorption dispersion in a glass matrix, etc. So, it is necessary to enlarge a gain coefficient ( $g$ ). A gain coefficient is usually expressed with absorption cross section  $\sigma_{\text{abs}}$ , induced emission cross-section  $\sigma_{\text{emi}}$ , the rate  $P$  of the inverted population (= the number of activity ion in the number of activation ion / bottom level in top level), and activity ion concentration  $N$  to 3 level laser.

$$g(\lambda) = N \{ \sigma_{\text{emi}}(\lambda) (1-P) \sigma_{\text{abs}} \} (\lambda)$$

In order to increase  $\text{Yb}^{3+}$  laser gain effectiveness, without raising a laser oscillation threshold, to enlarge the induced emission cross section of  $\text{Yb}^{3+}$  is needed. Namely,  $2F5/2-2F7/2$  of  $\text{Yb}^{3+}$  Development of a glass matrix with big radiation transition probability is required.

[0010] To the value of a parameter ( $\omega$ ) on the strength, especially the radiation transition probability of  $\text{Yb}^{3+}$  is  $\omega_2$  like well-known. It is proportional to a value. It is necessary to increase the asymmetry of the  $\text{Yb}^{3+}$  ligand field which are in glass to enlarge these parameters on the strength. Therefore, this invention person considered increasing the asymmetry of glass structure by producing the glass with which a glass frame is formed from two or more units. As a result of repeating various test researches in order to conquer many faults to which the above-mentioned conventional  $\text{Nd}^{3+}$  dope laser glass or  $\text{Yb}^{3+}$  dope quartz fiber laser glass has such an idea in origin, the  $\text{Yb}^{3+}$  dope laser glass which has the two or more about  $1 \times 10^{-20}$  to  $20 \text{ cm}^2$  induced emission cross section, and has the life time of fluorescence with long 1msec extent was found out, and this invention was completed.

[0011] This invention relates to  $\text{Yb}$  laser glass characterized by containing  $\text{Yb}$  ion in the glass base material containing a niobic acid ghost, a divalent metal oxide, and a phosphoric acid. Furthermore, this invention relates to the laser equipment which used this  $\text{Yb}$  laser glass. This invention is explained below.

[0012] The laser glass of this invention uses the glass containing a phosphoric acid as a base material. As glass containing a phosphoric acid, phosphate glass and Holin acid glass can be mentioned, for example. A phosphoric acid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) works as a glass forming oxide, and increases the stability over stabilization, i.e., devitrification, of glass structure. moreover,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Or  $\text{B}_2\text{O}_3$  etc. -- it is an indispensable component also in order to reduce the symmetric property of  $\text{Yb}^{3+}$  ligand field by combining a glass structure formation object, and to adjust the elevated-temperature viscosity of glass. However,  $\text{P}_2\text{O}_5$  Since the stability of glass will get worse to falling if fewer than 15%, the induced emission cross section of  $\text{Yb}^{3+}$  of the glass obtained when it increased more than 35% as a component of glass is  $\text{P}_2\text{O}_5$ . It is appropriate for the presentation range to become 15 - 35%. 16 - 34% of range is especially desirable.

[0013] Also as a component which gives the big induced emission cross section to  $\text{Yb}^{3+}$  doped on glass, a niobic acid ghost ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) is  $\text{P}_2\text{O}_5$ . It is very important also as a component which raises stabilization of glass structure, and its

endurance. It is especially Nb 2O<sub>5</sub>. P2 O<sub>5</sub> When permuting and introducing into glass, the asymmetry of glass structure is raised, and it is 2F<sub>5/2</sub>-2F<sub>7/2</sub> of Yb<sup>3+</sup> effectiveness which increases radiation transition probability is large. Namely, Nb 2O<sub>5</sub> It is an indispensable component in order to raise the induced emission cross section of Yb<sup>3+</sup>. However, Nb 2O<sub>5</sub> Since the stability over devitrification of glass will get worse to fully not raising the induced emission cross section of Yb<sup>3+</sup> if a content is made fewer than 5% if it introduces exceeding 23%, it is appropriate for the content to limit to 5 - 23% of range. 7 - 20% is especially desirable.

[0014] The glass base material containing the phosphoric acid of the laser glass of this invention contains a divalent metal oxide. Divalent metal oxides are at least one sort of oxides chosen from the group which consists of MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, and PbO. Moreover, the total content of these divalent metal oxide is desirable from a viewpoint that that it is 40% or more makes the Yb<sup>3+</sup> induced emission cross section two or more [ $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-1}$ ]. It is 42% or more especially preferably.

[0015] MgO is a component added in order to improve the endurance of glass, and elevated-temperature solubility. When permuting an alkaline-earth-metal oxide with large ionic radii, such as BaO, by little MgO, it is effective in improving the elevated-temperature solubility of glass etc., but since the stability over devitrification of glass will also fall and it will not have effect not much good for the luminescence property of Yb<sup>3+</sup> if it introduces to 15% or more, it is desirable to make the amount of installation especially into 13.5% or less 15% or less.

[0016] Although it is a component very effective in CaO raising the endurance of glass and increasing the stability over devitrification of glass, if it adds too much mostly, and it exceeds 28%, for example, the stability over devitrification of glass will get worse conversely. Therefore, it is desirable to make the content into 28% or less according to the stability of glass, and especially 25% or less is desirable.

[0017] it is a component indispensable to improve the stability [ as opposed to / it is comparatively alike and / devitrification of glass in a large alkaline-earth-metal oxide ] of ionic radii, such as SrO and BaO. Moreover, it is the component which contributes the radiation transition probability of Yb<sup>3+</sup> to some extent also for enlarging. However, as for 0 - 30% of range, and the addition of BaO, it is [ the addition of the viewpoint of obtaining glass with stability to the extent that it can manufacture on a scale of industrial to SrO ] desirable that it is 5 - 40% of range. It is desirable to make the content of BaO 5 - 38% especially for the content of SrO 25% or less.

[0018] ZnO and PbO are the stability over devitrification of glass, especially B-2 O<sub>3</sub>. It is the component which contributes effectively to raise the stability in the case of introducing. When creating a fiber furthermore, also in order to adjust a core-clad refractive-index difference, it is a very effective component. However, if the addition of ZnO and PbO exceeds 35% and 20%, respectively, since the obtained glass will become quite unstable, it is desirable to make each addition into 0 - 35% and 0 - 20% of range. It is desirable especially to make the content of ZnO 0 - 32%, and to make the content of PbO 0 - 15%.

[0019] B-2 O<sub>3</sub> P2 O<sub>5</sub> It is the component which can be added in order to raise the stability over devitrification of glass, and its endurance and to reduce the symmetric property of Yb<sup>3+</sup> ligand field. B-2 O<sub>3</sub> of a suitable amount It is effective in raising the induced emission cross section of Yb<sup>3+</sup> by adding, and the stability over devitrification of glass also improves. However, if it exceeds 20%, the stability over devitrification of glass will get worse and the life time of fluorescence of Yb<sup>3+</sup> will also become short. Then, B-2 O<sub>3</sub> As for a content, considering as 20% or less is desirable. Especially 18.5% or less is desirable.

[0020] Especially alkali-metal oxides, such as Li<sub>2</sub> O, Na<sub>2</sub> O, and K<sub>2</sub> O, are Nb 2O<sub>5</sub>, when adding many Nb(s) 2O<sub>5</sub> as an assistant fusing agent of glass. It is the component which can be added in order to fully melt. However, since there is an inclination to reduce the induced emission cross section of Yb<sup>3+</sup> when it adds exceeding 10% with the total quantity, it is preferably suitable for the total addition of an alkali-metal oxide that it is 7% or less 10% or less.

[0021] The laser glass of this invention is Yb 2O<sub>3</sub> as an activator which generates laser light. It contains. Yb 2O<sub>3</sub> It is the indispensable component of Yb<sup>3+</sup> laser glass. In the case of high power laser or microchip mold laser, it is Yb 2O<sub>3</sub>. The amount of dopes is made [ many ] and, in the case of a laser fiber, it is Yb 2O<sub>3</sub>. The amount of dopes is lessened comparatively. Therefore, Yb 2O<sub>3</sub> The amount of dopes can be adjusted in 0.0001 - 4% of range according to the candidate for application of the laser glass of this invention. It exceeds 4% and is Yb 2O<sub>3</sub>. Since there is an inclination for the stability over devitrification of glass to get worse when it introduces, stopping to 4% or less is appropriate for the content. Furthermore, when concentration quenching and the fall inclination of the quantum efficiency under the effect of a self-absorption are taken into consideration, it is Yb 2O<sub>3</sub>. As for the amount of dopes, it is more desirable to make it to 3% or less.

[0022] P2 O<sub>5</sub> used as a glass frame formation oxide in the above-mentioned glass presentation from a viewpoint of acquiring the stability over devitrification suitable for laser glass, Nb 2O<sub>5</sub>, and B-2 O<sub>3</sub> It is suitable for a total content that it is 42% or more. Moreover, from a viewpoint of obtaining the sufficiently big Yb<sup>3+</sup> induced emission cross

section, it is  $P_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ , and  $B_2O_3$ . It is suitable for a total content that it is 55% or less. Moreover, since the effectiveness that the way of an alkaline-earth-metal oxide raises the induced emission cross section of  $Yb^{3+}$  is large compared with an alkali-metal oxide, it is desirable to, stop an alkali-metal oxide component if possible, and to add many alkaline-earth-metal oxide components. In addition, adjustment of the rate between alkaline-earth-metal oxide components can be performed, mainly taking the stability over devitrification of glass into consideration.

[0023] The laser glass of the above-mentioned invention is used for the laser equipment of this invention as a laser medium. As a schematic diagram is shown in drawing 1, more specifically, it consists of the excitation light source 4 to the laser medium 3 using laser glass and the laser medium 3 of invention prepared among resonators 1 and 2. The laser medium 3 grinds the field which faces resonators 1 and 2, and a resonator 2 is a partial transparency mirror (it reflects and excitation light penetrates oscillation laser light), a resonator 1 is a total reflection mirror (excitation light and oscillation laser light are reflected), and it constitutes [ resonators 1 and 2 serve as a pair, and ] a resonator. The excitation light sources 4 can be semiconductor laser, such as solid state laser, such as sapphire laser, and GaInAs semiconductor laser. Excitation light is irradiated by the laser medium 1 from the excitation light source 4, and the laser light oscillated from the laser medium 1 penetrates the resonator 2 which is a partial transparency mirror, and is supplied outside.

[0024]

[Effect of the Invention] The  $Yb^{3+}$  laser glass of this invention is  $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . It has extent or the big induced emission cross section beyond it, has 1msec extent or the longer life time of fluorescence than it, and can obtain to stability comparatively also as glass further, and since production on a industrial scale is easy, it is expected as high interest profit and efficient laser glass. Moreover, it is very promising also as 1.02-micrometer glass for fiber laser which can serve as the excitation light source of a  $Pr^{3+}$  dope 1.3micrometer fiber mold amplifier from the  $Yb^{3+}$  dope laser glass of this invention since a fiber can be created easily. Furthermore, with the laser equipment of this invention, even when semiconductor laser is used as the excitation light source, it can be used for a long time (being able to lengthen the excitation light source), and laser light can be obtained with high excitation efficiency.

[0025]

[Example] Hereafter, an example explains this invention further.

The glass presentation of examples 1-43 was shown in one to example 43 tables 1-4 by mol %. as the start raw material at the time of dissolving these glass --  $P_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $ZnO$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , and  $K_2CO_3$  etc. -- or the metaphosphate of divalent [ those ] and a univalent component is used. In order to carry out 100g weighing capacity to the predetermined rate which showed these start raw materials in Table 1, to fully mix, to accomplish with a preparation batch, to put this into a platinum crucible and to prevent change to the low valence ion of the inside of air, or  $Nb^{5+}$  ion in the temperature requirement from 1250 degrees C to 1380 degrees C according to a batch presentation, glass was dissolved by some oxidizing atmosphere for 1.5 to 2 hours. After the dissolution, after cooling the glass solution radiationally to the transition temperature of a sink and glass to the metal mold of carbon, it put into the annealing furnace immediately, and it annealed in the glass-transition-temperature range for about 1 hour. The obtained glass being transparent and colorless or a crystal observable with the naked eye in the Asagi color did not deposit.

[0026] After grinding the 4th page of these glass to  $25 \times 25 \times 5 \text{ mm}$  and carrying out mirror plane finishing, it considered as the measurement sample of an optical property. It carried out, respectively by the approach which showed measurement of an emission spectrum to drawing 3 by the approach which showed measurement of the life time of fluorescence to drawing 2. The measured life time of fluorescence is shown in Tables 1-4 with a glass presentation. Moreover, measurement of the absorption spectrum of the 600nm - 1200nm wavelength range of  $Yb^{3+}$  dope glass was performed using the Hitachi-330 mold spectrophotometer. Based on the measurement data of luminescence and an absorption spectrum, the induced emission cross section ( $\sigma_{emi}$ ) of  $Yb^{3+}$  was calculated by the following formula.  $\sigma_{emi} = \frac{\lambda_{pe}^4 A_{ul}}{8\pi c n^2 \Delta\lambda}$  -- here --  $\lambda_{pe}$  the peak wavelength (about 1.02 micrometers) of an emission spectrum, and  $c$  -- the rate of light, and  $n$  -- the refractive index of glass, and  $\Delta\lambda$  -- the half-value width of an emission spectrum, and  $A_{ul}$  It is the radiation transition probability of  $Yb^{3+}$  ( $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$ ), and can calculate by the degree type.

$A_{ul} = \frac{8\pi^2 c}{(2J_1+1) N_{\lambda}} \int \lambda^4 d\lambda$  -- the number of  $Yb^{3+}$  ion which doped  $N$  on glass here --  $N_{\lambda}$  The integral area of the absorption spectrum of  $Yb^{3+}$ ,  $J$ , and  $J_1$  are the numbers of total-angular-momentum children of vertical level, and the peak wavelength (about 0.978 micrometers) of the absorption spectrum of  $Yb^{3+}$  and  $\int \lambda^4 d\lambda$  are set to  $\frac{1}{(2J_1+1)} = \frac{1}{(2J+1)} \frac{1.3333}{Yb^{3+}}$ . The induced emission cross section of  $Yb^{3+}$  calculated using these formulas was shown in Tables 1-4.

[0027]

Table 1]

実施例No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P2O5	35.00	30.00	22.50	25.00	22.00	25.00	25.00	25.00	25.00	35.00	22.00
Nb2O5	10.00	15.00	22.50	20.00	22.00	20.00	20.00	20.00	20.00	10.00	11.35
B2O3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	24.00	24.00	24.00	24.00	21.00	25.00	25.00	25.00	25.00	—	—
SrO	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	—	—
BaO	20.00	20.00	20.00	20.00	24.00	19.09	19.05	19.00	18.00	30.00	39.60
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.00	26.05
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Li2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb2O3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.001	0.50	1.00	2.00	1.00	1.00
蛍光寿命(ms)	1.12	0.99	0.95	1.09	1.01	—	1.05	1.34	1.36	1.21	1.13
誘導放出断面 積(10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> )	1.11	1.21	1.35	1.36	1.37	1.35	1.35	1.35	1.35	1.29	1.39

[0028]

[Table 2]



実施例No.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
P2O5	25.00	25.00	25.00	25.00	31.00	26.00	21.00	16.00	18.00	18.00	18.00
Nb2O5	20.00	20.00	20.00	20.00	5.00	10.00	15.00	20.00	18.00	20.00	18.00
B2O3	---	---	---	---	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.99
MgO	---	---	5.00	---	---	---	---	---	---	---	---
CaO	15.00	28.00	10.00	---	---	---	---	---	20.00	20.00	---
SrO	10.00	10.00	30.00	10.00	15.00	15.00	15.00	15.00	10.00	10.00	15.00
BaO	19.00	16.00	10.00	20.00	15.00	15.00	15.00	15.00	20.00	20.00	15.00
ZnO	10.00	---	---	25.00	20.00	20.00	20.00	20.00	---	---	20.00
PbO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Li2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
K2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Yb2O3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.001
蛍光寿命(ms)	1.02	1.11	1.12	1.08	1.36	1.35	1.28	1.11	0.97	1.01	---
誘導放出断面 積(10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> )	1.36	1.34	1.40	1.28	1.01	1.11	1.20	1.33	1.35	1.34	1.26

[0029]

[Table 3]

実施例No.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
P2O5	18.00	18.00	18.00	25.00	30.00	26.00	27.00	31.00	27.00	27.00	25.00
Nb2O5	18.00	18.00	18.00	10.00	5.00	10.00	5.00	5.00	8.00	8.00	15.00
B2O3	13.50	13.00	12.00	14.00	19.00	12.00	20.00	10.00	9.00	9.00	10.00
MgO	---	---	---	---	---	---	---	---	10.00	15.00	5.00
CaO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
SrO	15.00	15.00	15.00	10.00	10.00	14.00	10.00	---	---	---	5.00
BaO	15.00	15.00	15.00	40.00	25.00	16.00	27.00	19.00	30.00	15.00	20.00
ZnO	20.00	20.00	20.00	---	10.00	20.00	10.00	35.00	---	25.00	15.00
PbO	---	---	---	---	---	---	---	---	15.00	---	5.00
Li2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
K2O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Yb2O3	0.50	1.00	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
蛍光寿命(ms)	0.93	0.92	0.92	1.29	1.36	1.22	1.31	1.31	1.22	1.27	1.02
誘導放出断面 積(10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> )	1.26	1.26	1.26	1.15	1.03	1.12	1.01	1.02	1.08	1.06	1.24

[0030]

[Table 4]

実施例No.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	比較例
P2O5	18.00	18.00	18.00	18.00	22.00	26.00	25.00	27.00	22.00	石英ガラス
Nb2O5	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	20.00	8.00	18.00	
B2O3	13.00	13.00	13.00	13.00	9.00	5.00	4.00	9.00	9.00	5.00
MgO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CaO	20.00	20.00	20.00	18.00	22.00	22.00	20.00	---	15.00	---
SrO	---	---	---	5.00	10.00	10.00	10.00	---	25.00	25.00
BaO	20.00	20.00	20.00	20.00	18.00	18.00	15.00	10.00	10.00	5.00
ZnO	---	---	---	---	---	---	---	25.00	---	20.00
PbO	---	---	---	---	---	---	---	20.00	---	---
Li2O	10.00	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Na2O	---	10.00	---	5.00	---	---	---	---	---	---
K2O	---	---	10.00	2.00	---	---	5.00	---	---	---
Yb2O3	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	4.00	1.00	1.00	1.00
蛍光寿命(ms)	1.38	1.35	1.38	1.32	1.24	1.35	1.01	1.01	1.19	1.04
誘導放出断面積(10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	1.23	1.21	1.18	1.16	1.30	1.33	1.35	1.09	1.24	1.25
										0.55

比較例に示したのは高純度石英ガラスにドーブされた (0.1wt%) Yb<sup>3+</sup>のデータである。

[0031] As for Yb laser glass of this invention, the induced emission cross section of Yb<sup>3+</sup> has about about 2 times and the large and longer life time of fluorescence compared with Yb dope quartz glass of the example of a comparison so that clearly from Tables 1-4. This shows that it is the solid state laser which has the engine performance excellent in the laser glass of this invention.

[0032] the presentation of example 44 example 4 -- Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> The amount of dopes carries out processing polish of the 4.5wt(s)% (1.68-mol %) glass at 1.5mm in thickness, 1.02-micrometer light is reflected in one side 99%, the coat which penetrates 0.978-micrometer light 80% is given, and the coat which is alike on the other hand and reflects light (1.02 micrometers and 0.978 micrometers) 97% is given. Laser oscillation was attained with the configuration as shown in drawing 4 by making titanium sapphire laser or semiconductor laser into the excitation light source. When it excited by CHIRAN sapphire laser, as for the threshold of an oscillation, 30mW was obtained as the maximum output about 30%, as for about 10mW and slope effectiveness.

[Translation done.]

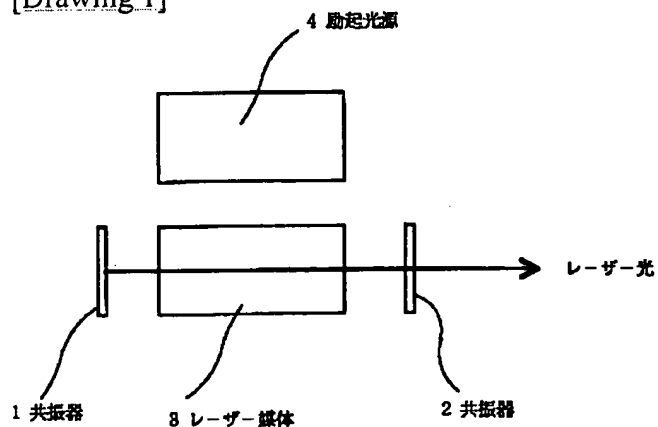
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

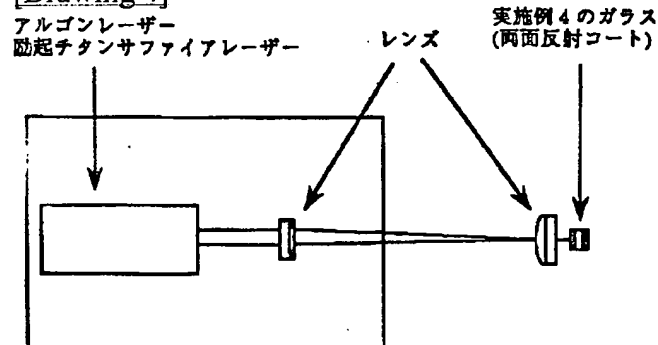
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

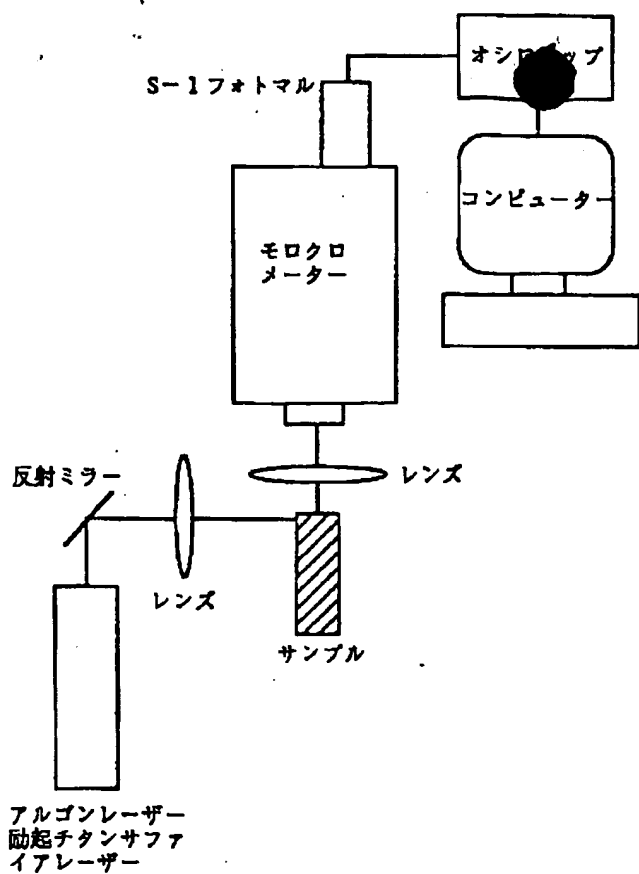
[Drawing 1]



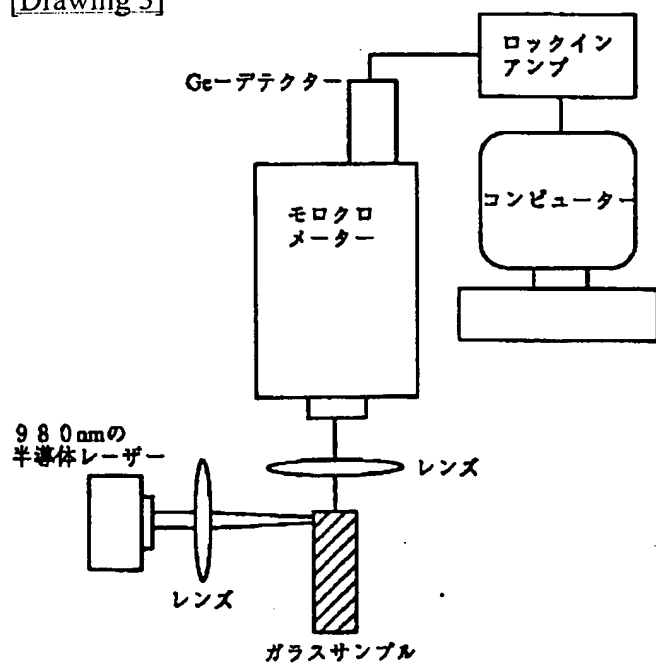
[Drawing 4]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**